第29卷 第12期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 12
2015年12月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH December 2015

一种节镍经济型双相耐热铸钢的高温氧化

吴林才 安立聪 杨弋涛

(上海大学材料科学与工程学院 上海 200072)

摘 要 对ZG40Cr25Ni20耐热铸钢和节镍经济型双相耐热铸钢进行恒温氧化实验，得到了两种材料的氧化动力学行为曲线，结合扫描电镜、能谱分析仪及X射线衍射等手段研究了高温抗氧化的差异，并探究了高温氧化的微观机理。结果表明，节镍经济型耐热铸钢虽然降低了Ni的含量，但是增加Cr和Mn能在氧化层的外层形成稳定的保护型氧化膜Cr_2O_3，一定程度上阻挡了金属阳离子的向外扩散和O离子的向内扩散，使其氧化激活能由148.4 kJ•mol^{-1}提高至245.7 kJ•mol^{-1}，从而降低了氧化速率，改善了材料的高温抗氧化性能。

关键词 材料失效与保护，高温氧化行为，耐热钢，微观结构，节镍

分类号 TG172 文章编号 1005-3093(2015)12-0941-07

High Temperature Oxidation of a Low Nickel Austenitic Heat Resistant Steel

WU Lincai AN Licong YANG Yitao*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Manuscript received February 15, 2015; in revised form April 9, 2015.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)56334465, E-mail: yyt@staff.shu.edu.cn

ABSTRACT High temperature oxidation performance of ZG40Cr25Ni20 steel and a kind of low nickel austenitic heat resistant cast steel were comparatively investigated by means of isothermal oxidation test, scanning electron microscope(SEM) with energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction analysis. The results show that a protective oxide scale Cr_2O_3 forms at the interface of substrate and the outer oxide scale, which can certainly block the inward diffusion of oxygen ions and the outwards diffusion of metal action, thereby reducing the oxidation rate, therefore, the heat-resistant cast steel exhibits better high temperature oxidation resistance in comparison with the ZG40Cr25Ni20 steel, whilst the nickel saving steel contains lower Ni but a little higher Cr and Mn than the ZG40Cr25Ni20 steel.

KEY WORDS materials failure and protection, high temperature oxidation performance, heat resistant steel, microstructure, low nickel

奥氏体型耐热钢，主要用于制造合成氨设备中的支承板、锅炉管中的过热器和再热器以及大功率汽车发动机中的排气阀。奥氏体耐热钢的使用温度比铁素体钢高，Cr是奥氏体耐热钢中的主要元素。在耐热钢中添加Cr的主要目的，是提高钢的抗腐蚀性能和抗高温氧化性能。Ni在奥氏体耐热钢中的主要作用是形成并稳定奥氏体，使钢具有完全的奥氏体组织。Mn加到耐热钢中是为了扩大奥氏体相区，同时Mn固溶于铁基体以提高合金强度和抗热疲劳型能[1]。ZG40Cr25Ni20钢具有较高的的蠕变和持久强度，抗高温气体腐蚀能力强，常用于制造炉辊、辐射管、钢坯滑板、热处理炉炉辊、管支架、制氢转化管以及乙烯裂解管等。ZG40Cr25Ni20钢可耐1050℃高温，但是其中的贵重元素Ni含量很高。因此降低Ni含量使其高温抗氧化性及抗腐蚀性气氛的腐蚀能力在尽量保持的同时生产成本有比较明显的降低，有重要的意义[2, 3]。本文对ZG40Cr25Ni20及节镍经济型双相耐热铸钢(以下简称为“试制材料”)进行连续高温氧化实验，并对其相关性能进行对比分析，探究二者的高温氧化机制。

1 实验方法

将两种实验材料，用50 kg真空感应电炉冶炼成铸坯。将坯料在1200℃电阻炉中保温2 h，然后随炉冷却。用PMI-MASTER PRO移动式光谱仪分析得到两种试样的化学成分，结果列于表1。将其用线切割成尺寸为10 mm×10 mm×5 mm的片状试样，并

2015年2月15日收到初稿；2015年4月9日收到修改稿。
本文联系人：杨弋涛，教授

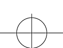


表1 实验钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the investigated austenite heat resistant steel (%, mass fraction)

Material	Cr	Mn	C	Ni	Bal
ZG40Cr25Ni20	25.13	1.17	0.36	18.92	Fe
Low nickel	27.53	1.78	0.34	9.26	Fe

依次经过200、400、600、800、1000、1200号砂纸水磨至粗糙度0.8 μm以下。

根据GB13303-1991-T, 采用增重法测试两种材料的高温抗氧化性能。在留有小孔以便空气自由流通的箱式电阻炉中对两种试样进行不同温度不同时间的氧化(在900、1000和1100℃对试样分别氧化24、48、72、96、120、144和168 h), 在选定的温度下每隔一定时间将试样取出, 在密闭的坩埚中空冷至室温。

用电子分析天平(精确到0.1 mg)测试氧化前后单位面积的增重, 取3次实验的平均值绘制氧化动力学曲线, 以评估其高温氧化行为。用HITACHI SU-1500钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)观察氧化后的微观形貌, 并对表层氧化物进行EDS及XRD (18KW D/MAX2500V+/PC)分析。

2 结果和讨论

2.1 氧化动力学曲线

在900℃、1000℃和1100℃分别氧化不同时间后试样的宏观形貌表明, 在900℃氧化时在两种材料的基体表面均附着一层致密的氧化膜, 具有较好的保护作用。在1000℃氧化5 d后ZG40Cr25Ni20表面出现局部的破裂, 并有少量的氧化物脱落。而试制材料在整个1000℃氧化过程当中表面氧化层较为平整, 与基体结合较好, 没有出现破裂和氧化物的脱落。当氧化温度提高至1100℃时氧化膜的形成对Cr元素消耗较大, 氧化膜一旦剥落ZG40Cr25Ni20试样表层贫Cr严重。随着时间的延长ZG40Cr25Ni20的氧化进一步加重, 氧化膜层层剥落, 氧化向纵深内部扩展, 基体也出现了变形与开裂, 试样根本不抗具有氧化性。而试制材料在1100℃氧化时形态保持较好, 试样基体仍保持原来的形状, 氧化并未向基体内部进展, 未出现基体开裂 、变形、坍塌等灾难型氧化, 表层氧化物试样仍表现出一定的抗氧化性。根据氧化前后试样单位面积增重, 绘制氧化动力学曲线, 如图1所示。

由图1可知, 两种材料单位面积增重均随着氧化温度的提高和时间的延长而增加, ZG40Cr25Ni20和试制材料在900℃氧化时呈现出单一的抛物线规律。当温度升高至1000℃时, ZG40Cr25Ni20的氧化动力学曲线呈反复的抛物线规律。根据瓦格纳理论[4], 说明在此温度下存在氧化层生成-脱落-生成的交替过程。试制材料在3种氧化温度下氧化动力学曲线均呈现出开始以抛物线趋势上升, 符合抛物线规律。在900℃和1000℃经过约48 h的氧化后进入稳态氧化阶段, 氧化增重趋于平缓, 氧化速率降低。在相同的条件下, 试制材料氧化前后单位面积增重均小于ZG40Cr25Ni20。根据Wagner氧化理论, 当金属材料的高温氧化动力学符合抛物线规律时其动力学可表示[4]为

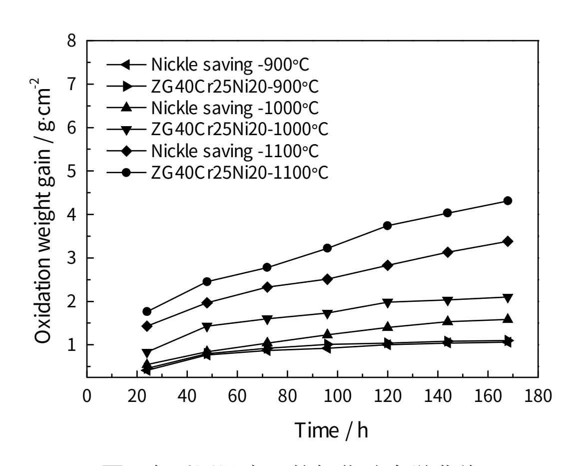


图1 在不同温度下的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curves at 900℃、1000℃ and 1100℃ respectively

$$\Delta m^n = K_p t \quad (1)$$

$$K_P = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中Δm为单位面积氧化增重(mg/cm^2), n为指数, t为氧化时间, K_P为氧化速率常数, K_0为常数, Q为激活能(kJ·mol^{-1}), 表征氧化时需要越过的能垒高度, 同时也说明氧化过程进行的难易程度。T和R分别为氧化温度和气体常数。将式(1)两边取对数, 对图1中符合抛物线规律的区间进行线型拟合, 得到该温度下的氧化速率指数n和氧化速率常数K, 结果列于表2。

在900℃氧化时2种材料的氧化速率常数相近, 均在比较低的水平, 说明再次温度下氧化膜的生长速率较小, 对基体的保护作用较好; 当温度升高到1000℃以上时两者的氧化速率常数逐渐拉开, 到1100℃时ZG40Cr25Ni20的氧化速率常速急剧增大, 达到2.2 mg·cm^{-2}·h^{-1}。较高的氧化速率常数使基体损耗严重, 失去保护作用。试制材料在1000℃和1100℃仍保持较低的氧化速率, 在3种氧化温度下试制材料的氧化速率常数均小于ZG40Cr25Ni20, 虽然降低了Ni的含量。但是增加Cr和Mn的含量

表2 两种材料不同温度下的K_p, Q及1100℃的氧化指数n

Table 2 K_p, Q of the two experimental steel at 900℃, 1000℃, 1100℃ and oxidation rate index n at 1100℃

Sample	K_p/mg•cm^{-2}•h^{-1}			n(1100℃)	Q/kJ/mol
	900℃	1000℃	1100℃		
ZG40Cr25Ni20	4.7x10^{-8}	3.0x10^{-4}	2.2	1.9523	245.7
New material	4.3 x10^{-8}	2.3 x10^{-6}	3.8 x10^{-3}	2.1354	148.4

使耐热钢的氧化激活能由148.4 kJ·mol^{-1}提高至245.7 kJ·mol^{-1}, 氧化速率指数从1.9523提高至2.1354, 从而合理地解释了相应材料高温抗氧化性得以改善的原因。

分别对2种材料在900℃、1000℃和1100℃下氧化168 h后的氧化层厚度进行测量, 结果如图2所示。试制材料的氧化层厚度明显小于ZG40Cr25Ni20, 氧化层增厚使氧化层与基体的附着能以指数方式递减, 极大减弱了两者的结合强度[5]。

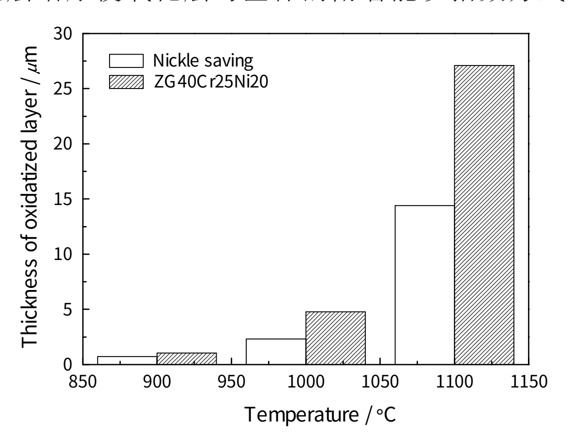


图2 氧化层厚度

Fig.2 Thickness of oxide layer oxidized at 900℃, 1000℃ and 1100℃ respectively

2.2 氧化物微观分析

两种材料分别在900℃, 1000℃, 1100℃下氧化168 h后, 试样表面的SEM像如图3所示。可以看出, 在900℃氧化时两种材料表层氧化膜均由一层细小致密且均匀的颗粒组成。这层氧化膜阻隔了外界O_2和金属的反应, 因而两种材料在900℃条件下具有很好的抗氧化型。对其表层的氧化物进行XRD物相检测, 发现ZG40Cr25Ni20和试制材料中氧化物均由Cr_2O_3和$MnCr_2O_4$构成(图4a, b), 并且由于试制材料中的氧化膜比较薄(只有0.71 μm)。进行XRD物相分析时X射线穿透氧化层, 检测到奥氏体基体的存在。在1000℃氧化168 h后ZG40Cr25Ni20的表面分布着不均匀的氧化物颗粒和裸露的基体, 存在氧化膜脱落的痕迹; 而试制材料的表面由四面体状的氧化物颗粒组成, 氧化物颗粒度均匀, 排列紧密, 不留空隙。对XRD物相的分析结果表明, 在ZG40Cr25Ni20中由Cr_2O_3, Fe(Ni, Mn) Cr_2O_4、Fe_3O_4和奥氏体基体组成, 而试制材料由Cr_2O_3, $MnCr_2O_4$及Fe_3O_4组成。这是由于在1000℃时, 在铁基高温合金中, 由于Cr_2O_3的生成自由能较低而容易被选

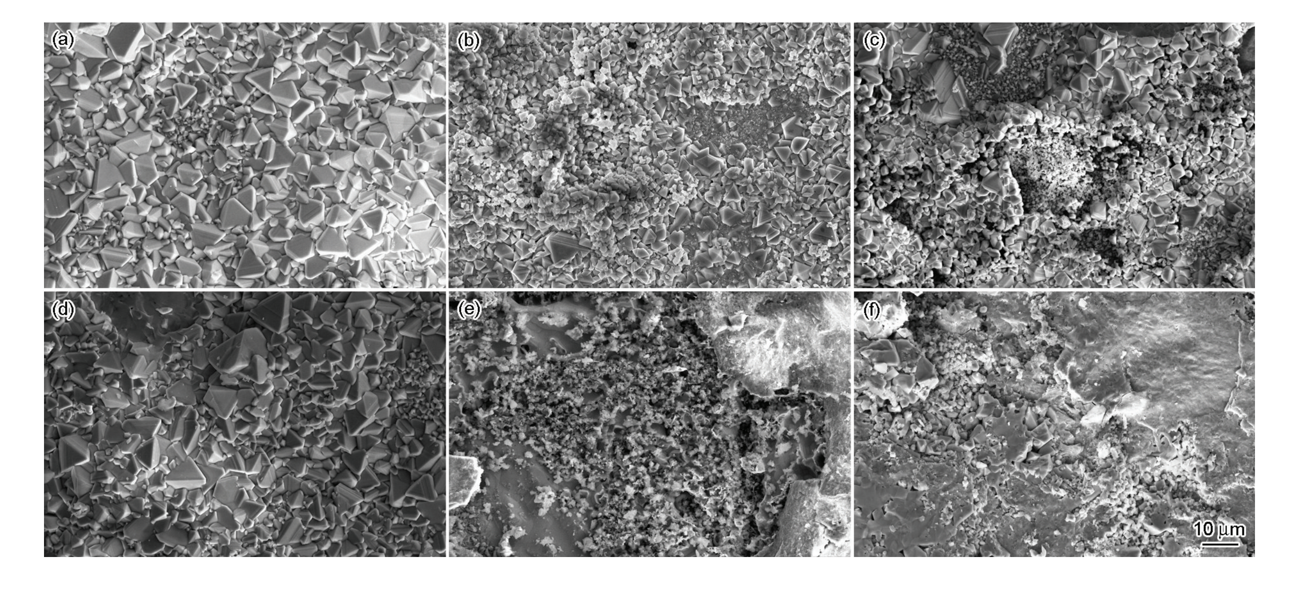
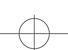


图3 两种材料在不同温度下氧化168 h后表面氧化层的SEM像

Fig.3 SEM images of low nickel austenitic heat resistant steel (a-c) and ZG40Cr25Ni20 (d-f) oxidized at 900℃ (a, d), 900℃ (b, e) and 1100 (c, f) for 168 h



择氧化[6], 在合金内部到表层形成浓度梯度, 随着氧化时间的延长合金内的Cr不断消耗, 使Cr平均含量低于形成单一Cr_2O_3氧化膜的临界浓度, 因此基体元素会发生氧化。由于Fe, Ni的氧化物生长很快, 其氧化物的生长使Cr_2O_3膜就变得不稳定。因为Fe, Ni的氧化物沿晶界向外扩散氧化, 极易破坏Cr_2O_3的完整型, 引起合金更剧烈的氧化反应[7]。在ZG40Cr25Ni20中由于Cr的含量较低而Fe、Ni的含量较高, 并且由于氧化膜的剥落使得基体表层越来越贫Cr, 则基体的金属元素更多的参与到氧化反应中。而在试制材料中, 一方面合金中有足够的Cr扩散到表面发生氧化, 使Cr_2O_3晶粒持续长大, 另一方面置换反应使初始形成的MO金属氧化物(MnO, NiO, FeO)还原成M金属(Mn, Ni, Fe), 使金属元素Fe、Mn、Ni更少的参加氧化反应[8]。尖晶石$MnCr_2O_4$和Fe(Ni, Mn) Cr_2O_4是在氧化后期由不同成分的金属氧化物在彼此界面处为了自由能的降低而发生聚合反应生成的。其生成吉布斯自由能变化非常低, 是一种稳态物质, 对向外迁移的金属离子起到了阻挡的作用, 因而也具有一定的抗氧化性[9]。由于两种材料的本体金属Fe元素含量较大, 形成的FeO不可能全部被Cr还原, 剩余的FeO会进一步氧化生成稳定型更高的的Fe_3O_4。当氧化温度升高到1100℃时ZG40Cr25Ni20表层氧化物颗粒转变成粉状, 氧化层出现严重的剥落, 氧化程度严重。XRD分析表明, 表层由Fe_3O_4和Fe(Ni, Mn) Cr_2O_4和奥氏体基体组成, 而试制材料表面出现一定程度的氧化物剥落, 但表面还有很多排列比较致密的颗粒状氧化物, 仍

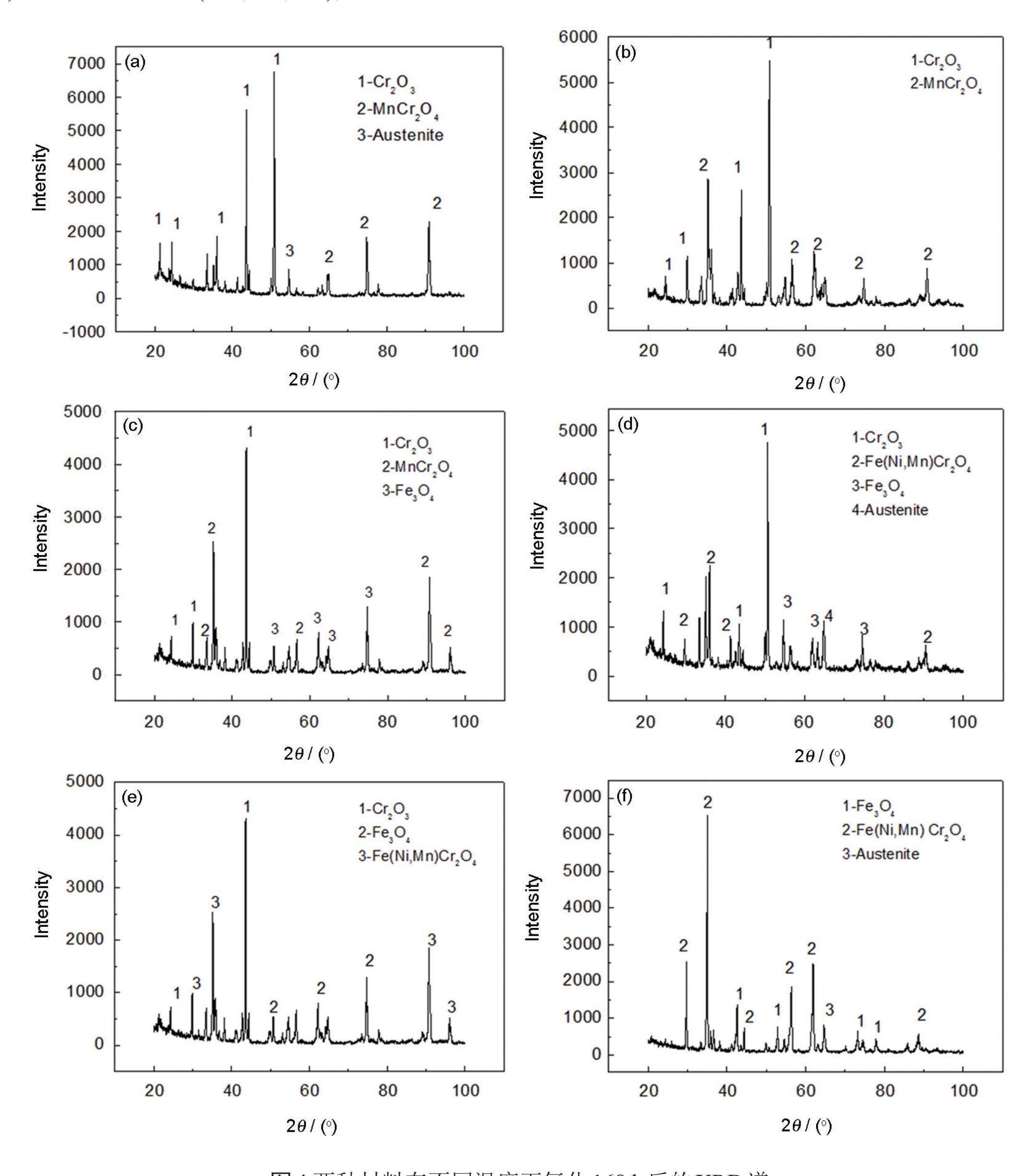
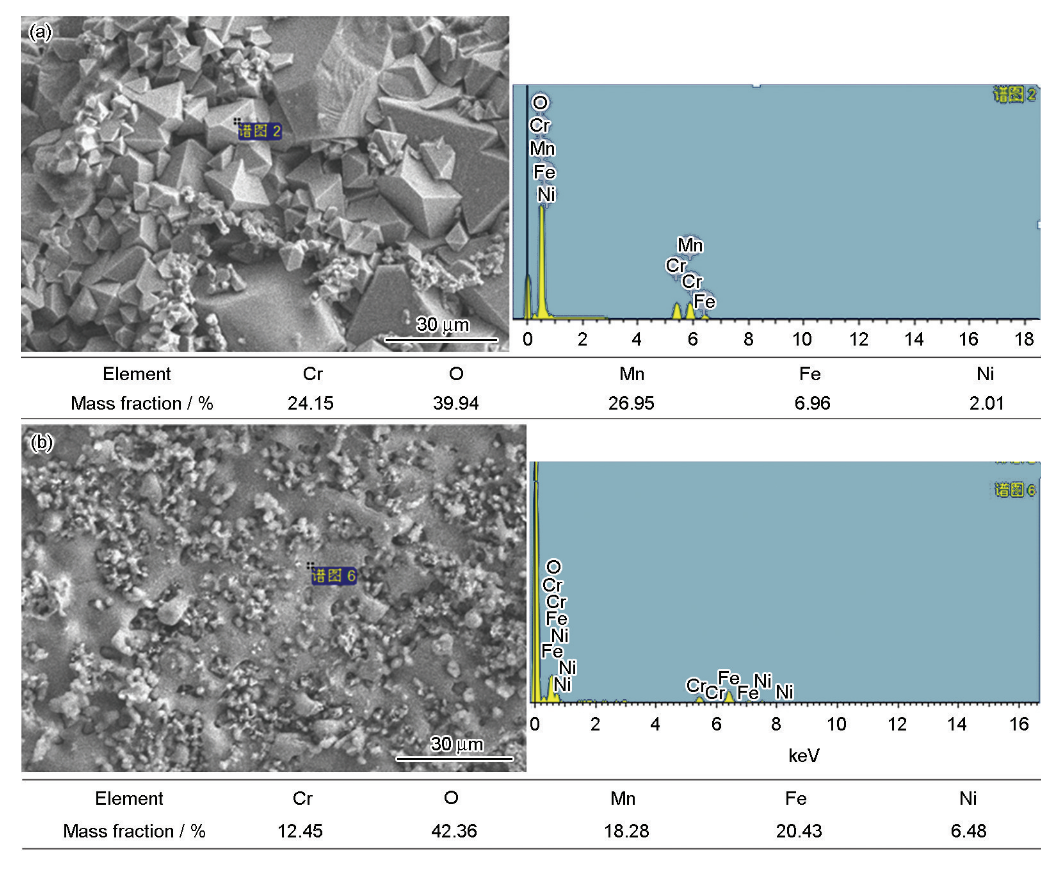


图4 两种材料在不同温度下氧化168 h后的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of low nickel austenitic heat resistant steel (a-c) and ZG40Cr25Ni20 (d-f) oxidized at 900℃ (a, d), 900℃ (b, e) and 1100 (c, f) for 168 h

具有一定的抗氧化性, XRD分析结果显示表层由 Cr_2O_3, Fe_3O_4 和 Fe(Ni, Mn) Cr_2O_4 组成。其原因是, 在ZG40Cr25Ni20中初始形成的 Cr_2O_3 膜一旦破坏, 保护型氧化膜不能再生, 导致金属向外扩散氧化, 同时发生Cr的内氧化, 氧化速度快。而试制材料的Cr含量较高, Cr_2O_3 膜有局部破坏甚至全部剥落, 裸露的合金表面会立刻生成 Cr_2O_3, 具有自愈的功能, 因而氧化速度较低。在1100℃氧化168 h后两种材料氧化膜SEM形貌并结合氧化膜微区EDS能谱分析(图5)结果表明, 在试制材料的氧化物中Cr元素和Mn元素的含量大于ZG40Cr25Ni20中对应元素的含量, 且在试制材料的氧化物中Fe、Ni的质量分数分别为6.96%和2.01%, 小于ZG40Cr25Ni20中Fe、Ni的质量分数20.43%和6.48%。这些结果说明, 在相同条件下试制材料氧化膜中 Cr_2O_3 的含量更高, 其阻止基体中Fe、Ni元素向外扩散和O元素向金属内部扩散的作用更大, 抗氧化性能更好。

为了进一步分析氧化层的结构, 结合XRD的分析结果对两种材料在1100℃氧化168 h后的截面进行SEM观察和EDS能谱分析(图6和图7)。可以看出, 在试制材料的截面上有一层紧贴基体的薄膜。通过线扫描发现, 在氧化膜外层富集Cr、O元素, 表



Element	Cr	O	Mn	Fe	Ni
Mass fraction / %	24.15	39.94	26.95	6.96	2.01

Element	Cr	O	Mn	Fe	Ni
Mass fraction / %	12.45	42.36	18.28	20.43	6.48

图5 两种材料在1100℃氧化168 h后表面氧化物的SEM像及EDS能谱

Fig.5 SEM images and EDS of low nickel austenitic heat resistant steel (a) and ZG40Cr25Ni20 (b)

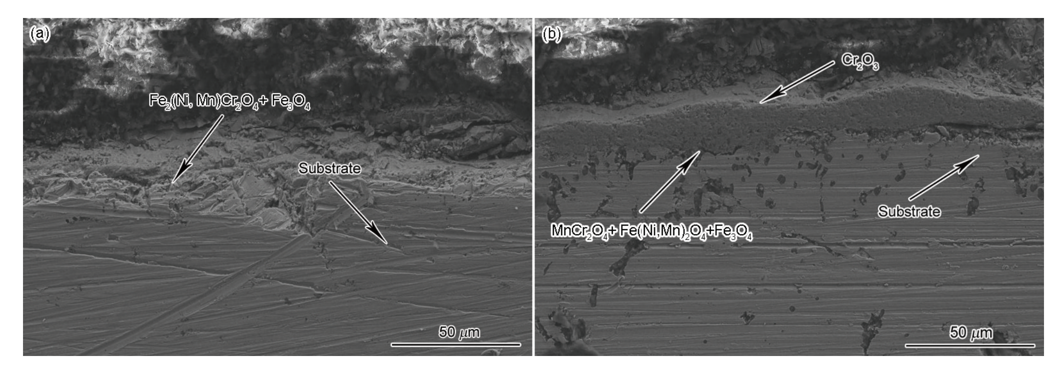
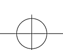


图6 两种材料在1100℃氧化168 h后截面的SEM像

Fig.6 SEM images of surface cross-section of low nickel austenitic heat resistant steel (a) and ZG40Cr25Ni20 (b) oxidized for 168 h at 1100℃



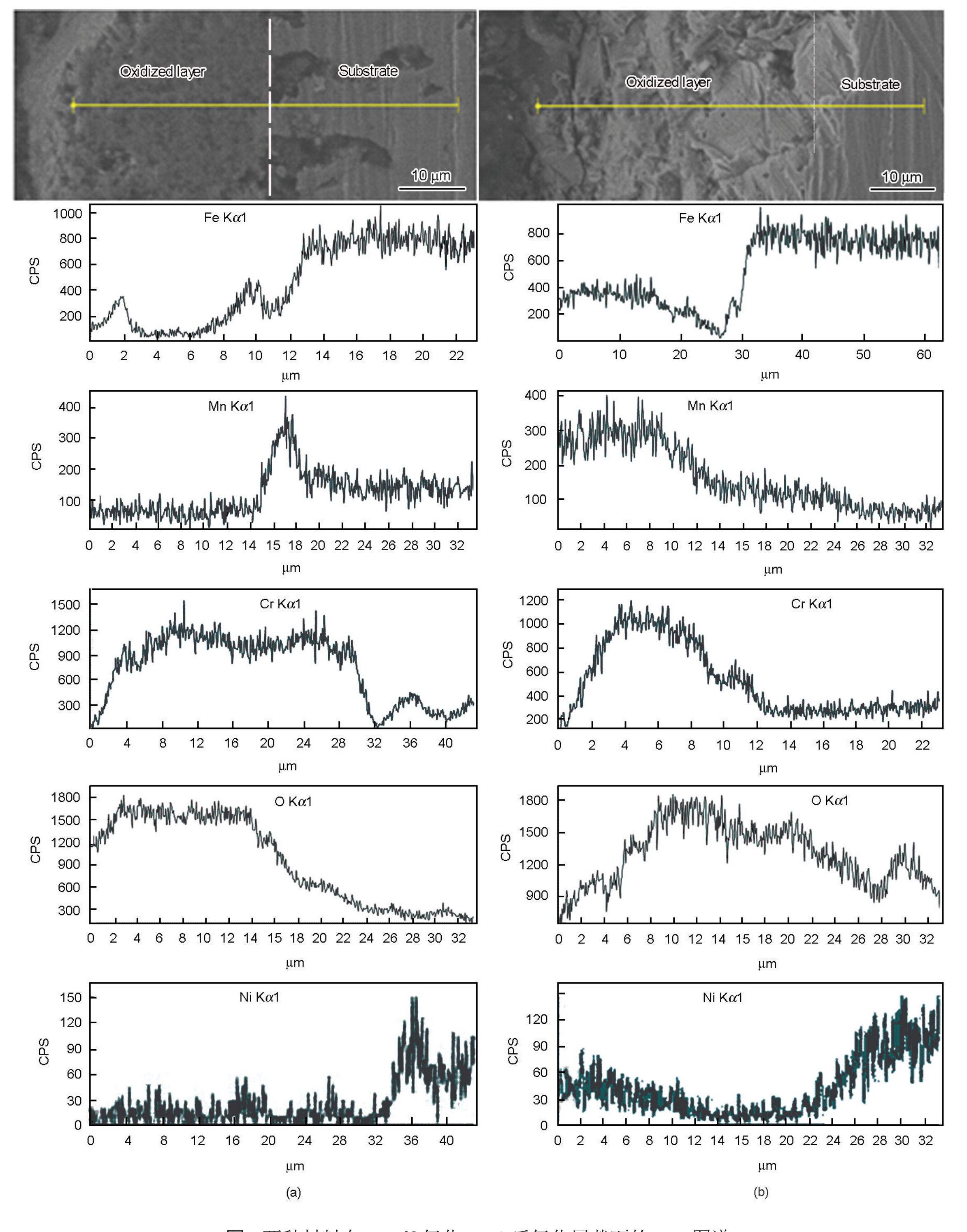


图7 两种材料在1100℃氧化168 h后氧化层截面的EDS图谱

Fig.7 EDS spectra of surface cross- section of low nickel austenitic heat resistant steel (a) and ZG40Cr25Ni20 (b) oxidized for 168 h at 1100℃

明外层氧化物主要是Cr_2O_3。这层膜对基体与外界的O起着隔离的作用。在氧化层的内层富集Cr, Mn和O以及少量的Fe元素, 表明内层的氧化物主要是Cr_2O_3, $MnCr_2O_4$和少量的Fe_3O_4。而在ZG40Cr25Ni20的截面中并没有与基体紧贴的薄膜, 且基体上出现严重的剥落。根据线扫描结果, 在氧化层富集Fe, Cr, Mn, Ni及O元素, 表明氧化物主要是Fe(Ni, Mn)Cr_2O_4, Fe_3O_4。在ZG40Cr25Ni20在基体附近O元素的含量非常高, 表明表层的氧化物已经不能够抑制O元素向金属内部的扩散, 且可见氧化层向基体内部延伸, 说明内层的氧化物是通过O^{2-}向基体内扩散生长的[10]。

因此可总结出节镍经济型双相耐热铸钢的高温氧化行为: 在氧化初期合金的氧化速率较快, 氧化过

程主要由表面反应控制; 生成完整的氧化膜后氧化速率降低, 合金元素由基体相表层以及氧透过氧化层向基体的扩散速率成为控制合金的氧化速率的关键环节。在1100℃以下氧化的主要产物为Cr_2O_3、$MnCr_2O_4$, 当氧化温度达到1100℃时氧化的主要产物为Cr_2O_3, Fe_3O_4和Fe(Ni, Mn) Cr_2O_4, 保护型氧化膜Cr_2O_3分布在氧化层的外侧, 能在一定程度上阻挡金属离子向外扩散和O离子的向内扩散, 从而降低了氧化速率, 改善了耐热铸钢的高温抗氧化型。

3 结 论

1. 与ZG40Cr25Ni20相比, 在相同条件下试制材料单位面积增重减小, 氧化激活能由148.4 kJ·mol^{-1}提高至245.7 kJ·mol^{-1}, 改善了材料的高温抗氧化性。

2. 虽然在ZG40Cr25Ni20的基础上降低了Ni的含量, 但通过提高Cr和Mn的含量能在基体附近形成足够多的保护型氧化膜Cr_2O_3, 阻挡金属离子向外扩散和O离子的向内扩散, 从而降低氧化速率, 改善了耐热铸钢的高温抗氧化性。

3. 试制材料的高温抗氧化型能优于ZG40-Cr25Ni20, 且大幅度降低了Ni含量, 可望成为传统ZG40Cr25Ni20耐热铸钢的替换材料。

参 考 文 献

1 WANG Xiaotian, *Metal Materials* (Xi'an, Xi'an Jiao Tong University Press, 1999)p.46
(王笑天, 金属材料学(西安, 西安交通大学出版社, 1999)p.46)

2 XU Yi, Stydy on Re-high Cr-Ni-N heat resistant steel of boiler funnel cap of recycle ebullated bed, Master Degree thesis (Xi'an, Xi'an University of Technology, 2006)
(许 义, 循环流化床锅风帽用稀土高铬镍氮系耐热钢的研制, 硕士学位论文(西安, 西安理工大学, 2006))

3 TENG Changling, *Steel Materials Handbook*, Vol.6: Heat-resistant steel(Beijing, China Standard Press, 2001)p.73
(滕长岺, 钢铁材料手册, 第6卷: 耐热钢(北京, 中国标准出版社, 2001)p.73)

4 LI tiefan, *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Metal* (Beijing, Beijing Chemical Industry Press, 2004)p.215
(李铁藩, 金属高温氧化行为和热腐蚀(北京, 北京化学工业出版社, 2004)p.215)

5 HUANG Xunzeng, YANG yitao, High temperature oxidation behavior of a Nb and Ti stabilized 430 stainless steel, Chinese Journal of Materialresearch, **28**(9), 1(2014)
(黄训增, 杨弋涛, 铌钛双稳定430不锈钢高温氧化行为研究, 材料研究学报, **28**(9), 1(2014))

6 A. M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Severac, M. herbst, F. C. T. Resende, A. C. S. Sabioni, Oxidaton of AISI304 and AISI439 stainless steels, Materials Science and Engineering A, **447**, 266(2007)

7 LI Meishuan, *High Temperature Corrosion of Metal* (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2001)p.39
(李美栓, 金属的高温腐蚀(北京, 冶金工业出版社, 2001)p.39)

8 WANG Haitao, Effect and mechanism of composite oxide scale on oxidation resistance of ferro based superalloys, PhD thesis, (Jinan, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, 2010)
(王海涛, 复合氧化膜对铁基高温合金抗氧化型能影响与机理研究, 博士学位论文(济南, 山东大学材料科学与工程学院, 2010))

9 H. Singh, D. Puri, S. Prakash, Rabindranath Maiti, Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ni-20Cr coated superalloys, Materials Science and Engineering A, **464**, 110(2007)

10 Lu Liu, Zhigang Yang, Chi Zhang, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, Effect of grain size on the oxidation of Fe-13Cr-5Ni alloy at 973K in Ar-21 vol%O_2, Corrison Science, **91**, 195(2015)

